

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88016

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 B 45/14		C 0 9 B 45/14	A
63/00		63/00	
67/20		67/20	
C 0 9 D 11/02		C 0 9 D 11/02	
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願平8-246144

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月18日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 嶋田 勝徳

茨城県鹿島郡神栖町知手120-1

(72) 発明者 緒方 晃洋

茨城県鹿島郡波崎町柳川4081

(72) 発明者 稲田 和枝

千葉県香取郡東庄町小南28

(72) 発明者 田中 祥三郎

茨城県鹿島郡神栖町知手120-1

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 アゾレーキ顔料組成物、その製造方法および顔料分散体

(57) 【要約】

【課題】 添加成分の使用量を抑え、色相の鮮明性、透明性、着色力の改良および色相の青味化を同時に行ない、耐水性が低下しないアゾレーキ顔料組成物を提供すること。

【解決手段】 (1) 4-アミノトルエン-3-スルホン酸のジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料をレーキ化して成るアゾレーキ顔料 (A) 及び (2) 4-アミノアセトアニライドのジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料をレーキ化して成るアゾレーキ顔料 (B) を含有するアゾレーキ顔料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 4-アミノトルエン-3-スルホン酸のジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料をレーキ化して成るアゾレーキ顔料(A)及び(2) 4-アミノアセトアニライドのジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料をレーキ化して成るアゾレーキ顔料(B)を含有することを特徴とするアゾレーキ顔料組成物。

【請求項2】 アゾレーキ顔料(A)及びアゾレーキ顔料(B)の割合がモル比で99.9:0.1~80:20の範囲にある請求項1記載のアゾレーキ顔料組成物。

【請求項3】 (1) 4-アミノトルエン-3-スルホン酸及び(2) 4-アミノアセトアニライドから成る混合物をジアゾ化した後、ジアゾ化混合物と3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料組成物をレーキ化することを特徴とする請求項1記載のアゾレーキ顔料(A)及びアゾレーキ顔料(B)を含有するアゾレーキ顔料組成物の製造方法。

【請求項4】 (1) 4-アミノトルエン-3-スルホン酸及び(2) 4-アミノアセトアニライドの使用割合がモル比で99.9:0.1~80:20の範囲にある請求項3記載のアゾレーキ顔料組成物の製造方法。

【請求項5】 請求項1又は2記載のアゾレーキ顔料組成物及び顔料分散用樹脂を含有する顔料分散体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の用途、特に印刷インキの着色に有用なアゾレーキ顔料、その製造方法及び該顔料を用いた顔料分散体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】4-アミノトルエン-3-スルホン酸をジアゾ成分とし、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシナフタレン等をカップラー成分としてカップリング反応させた後、レーキ化して得られたアゾ顔料は、有用な着色剤として知られており、様々な用途で広く使用されている。このようにして得られた顔料の粒子径や粒子形は、該顔料を使用した分散体の様々な適性に影響を与えており、例えば印刷インキにおいては、鮮明性、透明性、着色力、色相、流動性等と密接に関連している。

【0003】粒子径の制御等の方法としては、カップラー成分の一部を他の成分に代える方法が広く検討されてきており、例えば、特開昭61-181864号公報、特開昭62-138560号公報、特開昭62-138561号公報には、ビスナフチルアミン類を用いる方法、特開昭61-203176号公報には、2-ヒドロ

キシナフタレン-3-カルボイルアニライド誘導体を用いる方法、特開昭61-272271号公報には、アセトアセトアニライド類またはピラゾロン類を用いる方法、特開昭63-225661号公報には、3-ヒドロキシ-2-ナフタマイド-N-ナフタレン誘導体を用いる方法、特開平4-146969号公報及び特開平4-180969号公報には、N-フェニルアルキレン-2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸アミド誘導体を用いる方法、特開昭62-54763号公報には、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸誘導体を用いる方法等が知られている。また、特開平1-193364号公報にはジアゾ成分の一部をジアルキルアミノアルキレンアミノスルホニル基を有するアニリン誘導体に代える方法、特開平3-97762号公報にはジアゾ成分の一部を電子吸引性基を含有し可溶性基を有しないベンゼン系アミンに代える方法がそれぞれ知られている。

【0004】また、これらのアゾレーキ顔料の中でも、3-ヒドロキシ-4-[(4-メチル-2-スルフォフェニル)アゾ]-2-ナフタレンカルボン酸カルシウム塩(カーミン6B)は、印刷インキのプロセス色用の顔料として広く使用されているが、用途適性上、青味づけによる色相補正を必要とする場合がある。

【0005】この青味づけの方法には、ジアゾ成分の一部にトビアス酸を使用する方法が知られており、これ他に、特開昭61-7367号公報及び特開昭61-123668号公報には、ジアゾ成分に特定のアニリン誘導体のジアゾ化合物を使用する方法が知られている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】印刷インキに求められる用途適性として、鮮明性、透明性、着色力が挙げられるが、顔料の粒子径が微細なほど、これらの適性が向上する傾向にある。例えば、顔料では、一般に粒子径が細くなるほど色相の黄味化が生じるが、これを補正し、色相を青味化するためにトビアス酸等を使用した場合、一定量以上使用しても顔料粒子の微細化による色相の黄味化の影響が強まるため、より多量のトビアス酸等を使用しなければならない。また、青味の程度によっては希望する色相が得られない場合もある。

【0007】一方、上記のジアゾ成分またはカップラー成分の一部を他の成分に置き換える方法は、これらの方法を使わない顔料に比べて、一般に、耐水性、耐アルコール性の低下を招き、また原料コストの上昇を招くという問題点がある。

【0008】特に、印刷インキ用の顔料では、より少量で、鮮明性、透明性、着色力の向上および色相の青味化において同時に効果があると共に、耐水性を低下させない添加成分が望まれている。

【0009】本発明が解決しようとする課題は、添加成分の使用量を抑え、色相の鮮明性、透明性、着色力の改良および色相の青味化を同時に行ない、耐水性が低下し

ないアゾレーキ顔料組成物を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、(1) 4-アミノトルエン-3-スルホン酸のジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料をレーキ化して成るアゾレーキ顔料(A)及び(2) 4-アミノアセトアニライドのジアゾ化物と、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得ら

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明のアゾレーキ顔料組成物は、例えば、(1) 4-アミノトルエン-3-スルホン酸及び(2) 4-アミノアセトアニライドから成る混合物をジアゾ化した後、ジアゾ化混合物と3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸又は2-ヒドロキシナフタレンとをカップリング反応させて得られるモノアゾ染料組成物をレーキ化する方法によって、製造することができる。

【0012】本発明のアゾレーキ顔料組成物中のアゾレーキ顔料(A)とアゾレーキ顔料(B)の割合は、モル比で99.9:0.1~80:20の範囲が好ましい。

【0013】そのような比率の本発明のアゾレーキ顔料組成物は、上記の製造方法において、ジアゾ化混合物中の(1) 4-アミノトルエン-3-スルホン酸及び(2) 4-アミノアセトアニライドの割合をモル比で99.9:0.1~80:20の範囲とすることによって得られる。

【0014】ジアゾ化混合物中には、ジアゾ成分の15モル%以内であれば、上記成分の異性体や誘導体、例えば、1-アミノ-4-メチルベンゼン-3-スルホン酸等が含まれていても良い。

【0015】カップラー成分は、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸または2-ヒドロキシナフタレンあるいはそれらの混合物であるが、カップラー成分の15モル%以内であれば、上記成分の異性体や誘導体が含まれていても良い。

【0016】本発明のアゾレーキ顔料組成物の製造方法では、従来公知のアゾレーキ顔料の製造法に準じて、上記ジアゾ成分を常法に従ってジアゾ化し、一方上記カップラー成分を常法に従ってカップリングし、カップリングと同時にあるいは後にレーキ化する。このとき顔料レーキ化用金属としては、例えば、バリウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウム等が挙げられる。また、アゾレーキ顔料の製造中、顔料粒子の凝集を防ぐために、ロジン等の樹脂酸を添加しても良く、その添加量や添加時期は制限されない。さらに、該顔料スラリーまたはウェットケーキを、必要に応じて、脂肪酸、スルホ

酸ジアルキルエステル等のアニオン系界面活性剤または市販の各種ノニオン系界面活性剤を用いて処理することもできる。

【0017】本発明の顔料組成物は、印刷インキ用ビヒクル、塗料用ビヒクル等に分散させることにより顔料分散体を提供する。これら顔料分散体は、公知の方法により、ロジン変性フェノール、石油樹脂、アルキッド樹脂等のビヒクル、体質顔料、溶剤およびその他助剤等を使用して製造される。

#### 【0018】

【実施例】以下、実施例、比較例および試験例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下の例において、「部」および「%」は、特に断りのない限り、重量基準である。

【0019】＜実施例1＞4-アミノトルエン-3-スルホン酸99部および4-アミノアセトアニライド0.80部を水1500部に分散させた後、35%塩酸65部を加え、5℃以下に保ちながら、40%亜硝酸ナトリウム95部を滴下して、ジアゾ成分(A)を作製した。

【0020】次に、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸103部を水3000部に分散させた後、25%水酸化ナトリウム水溶液201部を加えて溶解させた後、5℃以下に冷却して、カップラー成分(B)を得た。

【0021】このカップラー成分(B)を攪拌しながら、ジアゾ成分(A)を滴下してカップリング反応させた。反応混合液に、ガムロジンの10%アルカリ水溶液316部を加えた後、35%塩化カルシウム水溶液223部を加えて60分以上攪拌して、レーキ化反応を終了させた。反応混合液に、塩酸を滴下して、pHを7.0~8.0の間に調整した後、60℃まで昇温し、同温度で60分間攪拌した後、生成物を濾過し、濾取した残渣を水洗して、顔料分20~30%の含水顔料を得た。

【0022】＜比較例1＞4-アミノトルエン-3-スルホン酸100部を水1500部に分散させた後、35%塩酸65部を加え、5℃以下に保ちながら、40%亜硝酸ナトリウム95部を滴下しジアゾ成分(C)を作製した。

【0023】実施例1において、ジアゾ成分(A)に代えて、ジアゾ成分(C)を用いた以外は、実施例1と同様にして、含水顔料を得た。

【0024】＜比較例2＞4-アミノトルエン-3-スルホン酸97部およびトビアス酸3.6部を水1500部に分散させた後、35%塩酸65部を加え、5℃以下に保ちながら、40%亜硝酸ナトリウム95部を滴下しジアゾ成分(D)を作製した。

【0025】実施例1において、ジアゾ成分(A)に代えて、ジアゾ成分(D)を用いた以外は、実施例1と同様にして、含水顔料を得た。

【0026】＜実施例2＞4-アミノトルエン-3-スルホン酸97部および4-アミノアセトアニライド2.

4部を水1500部に分散させた後、35%塩酸65部を加え、5℃以下に保ちながら、40%亜硝酸ナトリウム95部を滴下して、ジアゾ成分(E)を作製した。

【0027】実施例1において、ジアゾ成分(A)に代えて、ジアゾ成分(E)を用いた以外は、実施例1と同様にして、含水顔料を得た。

【0028】＜比較例3＞4-アミノトルエン-3-スルホン酸97部およびトピアス酸10.7部を水1500部に分散させた後、35%塩酸65部を加え、5℃以下に保ちながら、40%亜硝酸ナトリウム95部を滴下してジアゾ成分(F)を作製した。

【0029】実施例1において、ジアゾ成分(A)に代えて、ジアゾ成分(F)を用いた以外は、実施例1と同様にして含水顔料を得た。

【0030】《試験例》

＜オフセットインキの調製＞実施例および比較例で得た各含水顔料、「KM-51」（大日本インキ化学工業(株)製の平版インキ用ワニス）及び軽油を混合した後、フラッシング法により顔料分25%のベースインキを作製した後、3本ロールミルを使用して顔料分17%、タック値が8.5～9.5のオフセットインキを調整した。最終のインキ組成を以下に示す。

顔料

17部

「KM-51」ワニス

65部

\*

\* 軽油

18部

【0031】＜白インキの調製＞評価用の白インキとして、大日本インキ化学工業(株)製「ニューチャンピオン(New Champion) AT 179白」インキを使用した。

【0032】《評価方法》インキ透明性は、オフセットインキをアート紙に展色(ドローダウン)し、また、インキ着色力は、上記オフセットインキと白インキを1:20の比で混合し、3本ロールを用いて練肉した淡色インキをアート紙に展色して評価した。比較例1で得た顔料を用いた展色板を標準とした相対評価により、評価した結果を表1にまとめて示した。なお、透明性は目視判定5段階〔1(透明性小)>>>5(透明性大)]で判定した。

【0033】また、顔料の耐水性を試験するため、以下の試験を行った。乾燥重量で5gに相当する含水顔料を秤取り、以降JIS K-5101-22法の顔料の水溶分試験法に従い、顔料をイオン交換水中で煮沸後、ろ過を行い、100mlの水溶液を得た。この水溶液の着色度合いを目視判定5段階〔1(着色大)>>>5(着色小)]で判定し、顔料の耐水性を評価し、その結果を表1にまとめて示した。

【0034】

【表1】

	色 相	透明性	着色力	耐 水 性
実施例1	標準(青味赤色)	3	標準	4
比較例1	強い黄味	1.5	-2%	3
比較例2	黄味	3	±0%	2
実施例2	強い青み	4	+2%	4
比較例3	標準同等	4	+3%	1

【0035】

【発明の効果】本発明の顔料組成物は色相の青味化、透明化、着色力および耐水性の向上が同時に達成できる。※40

※特に平版インキに使用した場合、インキ肉厚部の黒目化に対する効果が大きい。

First Hit

Previous Doc

Next Doc

Go to Doc#

☐ **General Collection** **Pat**

L1: Entry 2 of 10

File: DWPI

Apr 7, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-267317

DERWENT-WEEK: 199824

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Azo lake colour compositions, used for colouring printing inks - comprise are obtained using mono-azo dye prepared by coupling reaction of diazotised product of 4-amino:toluene-3-sulphonic acid and 3-hydroxy-2-naphthoic acid, etc., having improved transparency

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

DAINIPPON INK & CHEM INC

DNIN

PRIORITY-DATA: 1996JP-0246144 (September 18, 1996)

**Search Selected** **Search All** **Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 10088016 A	April 7, 1998		004	C09B045/14

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 10088016A	September 18, 1996	1996JP-0246144	

INT-CL (IPC): C09 B 45/14; C09 B 63/00; C09 B 67/20; C09 D 11/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10088016A

BASIC-ABSTRACT:

An azo lake colour composition comprises (A)an azo lake colour (A) obtd. by making a monoazo dye prepd. by coupling reaction of a diazotised prod. of 4-aminotoluene-3-sulphonic acid and 3-hydroxy-2-naphthoic acid or 2-hydroxynaphthalene into a lake colour and (2)an azo lake colour (B) obtd. by making a monoazo dye prepd. by coupling reaction of a diazotised prod. of 4-aminoactanilide and 3-hydroxy-2-naphthoic acid or 2-hydroxynaphthalene into a lake colour.

USE - The azo lake colour are useful for colouring printing inks.

ADVANTAGE - The azo lake colour compsns. can both improve clarity, transparency and staining powder of printing inks and blue the hue of printing inks with lessening the amts. of ink additives without fall of water resistance. When the compsn. is used in lithographic inks, the build-up portions of the inks have increased blacking

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: AZO LAKE COLOUR COMPOSITION COLOUR PRINT INK COMPRISE OBTAIN MONO AZO  
DYE PREPARATION COUPLE REACT DIAZOTISE PRODUCT AMINO TOLUENE SULPHONIC ACID HYDROXY  
NAPHTHOIC ACID IMPROVE TRANSPARENT

DERWENT-CLASS: E21 G02

CPI-CODES: E21-C10; E21-C16; G02-A04B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

A220 A960 C710 G013 G015 G022 G023 G111 G221 H4  
H401 H441 H8 J011 J012 J131 J341 K0 K431 K5  
K534 M1 M122 M145 M210 M211 M240 M262 M281 M320  
M411 M510 M520 M532 M540 M630 M782 M903 M904 Q332  
Q338 R023 W003 W030 W031 W111 W122 W131 W321 W335  
W336 W543

Markush Compounds

199824-C9001-M

Chemical Indexing M4 \*02\*

Fragmentation Code

G013 G022 G023 G111 G221 H4 H401 H441 H8 J0  
J011 J012 J131 J3 J341 K0 K5 K534 M1 M122  
M145 M210 M211 M262 M281 M320 M414 M510 M520 M532  
M540 M782 M903 M904 Q332 Q338 R023 W003 W030 W111  
W122 W131 W321 W335 W336 W543

Markush Compounds

199824-C9002-M

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-083442

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)